

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Joachim PAKUSCH, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: PREPARATION OF READILY WATER-REDISPERSIBLE AND WATER-WETTABLE POLYMER POWDERS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Germany	103 15 433.7	April 3, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 15 433.7

**Anmeldetag:** 03. April 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von gut in Wasser  
redispergierbaren und mit Wasser benetzbaren  
Polymerisatpulvern

**IPC:** C 08 J 3/16

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Schmidt C.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines gut in Wasser redispergierbaren und mit Wasser benetzbaren Polymerisatpulvers durch Sprühtrocknung einer wässrigen Dispersion von Polymerisatpartikeln unter Zumischen eines hydrophilen und eines hydrophoben Antiblockmittels, dadurch gekennzeichnet, dass die Sprühtrocknung der wässrigen Polymerisatpartikeldispersion in Anwesenheit eines hydrophoben Antiblockmittels erfolgt und das dabei erhaltene Polymerisatpulver in einem nachfolgenden Schritt homogen mit einem hydrophilen Antiblockmittel gemischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass pro 100 Gew.-Teilen Polymerisatpartikel 0,001 bis 10 Gew.-Teile hydrophobes Antiblockmittel und 0,01 bis 30 Gew.-Teile hydrophiles Antiblockmittel eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis des hydrophoben Antiblockmittels zum hydrophilen Antiblockmittels 0,001 bis 0,25 : 1 beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisatpartikel
- |                    |  |
|--------------------|--|
| 50 bis 99,9 Gew.-% | Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol, oder     |
| 50 bis 99,9 Gew.-% | Styrol und/oder Butadien, oder   |
| 50 bis 99,9 Gew.-% | Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid, oder   |
| 40 bis 99,9 Gew.-% | Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester der Versaticsäure, Vinylester langkettiger Fettsäuren und/oder Ethylen |
- in einpolymerisierter Form enthalten.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerisat eine Glasübergangstemperatur von -60 bis +150 °C aufweist.

Verfahren zur Herstellung von gut in Wasser redispergierbaren und mit Wasser benetzbaren Polymerisatpulvern

#### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines gut in Wasser redispergierbaren und mit Wasser benetzbaren Polymerisatpulvers durch Sprühtrocknung einer wässrigen Dispersion von Polymerisatpartikeln unter Zumischen eines hydrophilen und eines hydrophoben Antiblockmittels, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Sprühtrocknung der wässrigen Polymerisatpartikeldispersion in Anwesenheit eines hydrophoben Antiblockmittels erfolgt und das dabei erhaltene Polymerisatpulver in einem nachfolgenden Schritt homogen mit einem hydrophilen Antiblockmittel gemischt wird.

10

15

In vielen Anwendungsbereichen werden Polymerisate benötigt, welche sich in einfacher Weise in ein wässriges Medium einarbeiten lassen. Hierzu eignen sich in vielen Fällen wässrige Dispersionen von Polymerisatpartikeln (wässrige Polymerisatdispersionen), welche sich häufig direkt einsetzen lassen. Nachteilig an wässrigen Polymerisatdispersionen ist jedoch, dass sie mit einem Wassergehalt von bis zu 60 Gew.-% bei der Lagerung große Volumina benötigen und bei der Abgabe an den Kunden neben dem gewünschten Polymerisat auch überall günstig verfügbares Wasser kostenaufwendig transportiert werden muss.

20

25

Dieses Problem wird häufig dadurch gelöst, dass die wässrigen Polymerisatdispersionen, welche u.a. durch eine dem Fachmann geläufige radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation zugänglich sind, einem dem Fachmann ebenfalls geläufigen Sprühtrocknungsprozess zur Herstellung entsprechender Polymerisatpulver unterwirft.

30

35

40

Bei der Verwendung dieser Polymerisatpulver, beispielsweise als Bindemittel in Klebstoffen, Dichtmassen, Kunstharzputzen, Papierstreichmassen, Anstrichmitteln sowie sonstigen Beschichtungsmitteln oder als Additive in mineralischen Bindemitteln, müssen die Polymerisatpulver in der Regel wieder in Wasser redispergiert werden. Dies kann entweder dadurch geschehen, dass das Polymerisatpulver in Wasser redispergiert wird und die erhaltene wässrige Polymerisatdispersion zur Mischung mit den anderen Formulierungsbestandteilen verwendet wird oder dadurch, dass das Polymerisatpulver gemeinsam mit den anderen Formulierungsbestandteilen mit Wasser gemischt wird. Dabei kommt es in beiden Fällen darauf an, dass das Polymerisatpulver beim Inkontaktbringen mit Wasser rasch und ohne Ausbildung von Agglomeraten wieder die ursprünglichen Polymerisatpartikel ausbildet. Die Grundlage hierfür ist das sogenannte "instant"-Verhalten des eingesetzten Polymerisatpulvers in Wasser, welches


## 2

sich aus dem Redispergier- und dem Benetzungsverhalten des Polymerisatpulvers zusammensetzt.


Das Redispergierverhalten ist eine wichtige Eigenschaft für die Güte des Polymerisatpulvers. Je besser das Redispergierverhalten eines Polymerisatpulvers in Wasser ist, um so mehr nähern sich die Eigenschaften der wässrigen Polymerisatdispersion nach der Redispergierung den Eigenschaften der wässrigen Polymerisatdispersion vor dem Sprühtrocknungsschritt an. Mit anderen Worten, das Redispergierverhalten des Polymerisatpulvers ist ein Maß dafür, in welchem Ausmaß die ursprüngliche und die re-

10    dispergierte wässrige Polymerisatdispersion in ihren Eigenschaften übereinstimmen.


Weist das Polymerisatpulver darüber hinaus auch noch ein gutes Benetzungsverhalten auf, so kann bei der Redispergierung die Ausbildung der wässrigen Polymerisatdispersion auch ohne den Einsatz einer intensiven Mischtechnik erfolgen, was in der Praxis Vorteile bietet.

15    


Während das Redispergierverhalten eines Polymerisatpulvers in der Regel im wesentlichen von den beim Sprühtrocknungsprozess üblicherweise eingesetzten und dem Fachmann daher geläufigen Sprühhilfsmitteln beeinflusst wird, wird das Benetzungsverhalten durch die Oberflächenbeschaffenheit des Polymerisatpulverkorns bestimmt. Diese wird häufig durch das auf der Oberfläche des Polymerisatpulverkorns anhaftende, sogenannte Antiblockmittel bestimmt.

20    


Als Antiblockmittel werden in der DE-OS 2614261 beispielsweise hochdisperse Kieselsäuren offenbart, welche in Mengen von 4 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Polyvinylacetat/Ethylen-Copolymere eingesetzt werden. So hergestellte Pulver weisen aber einen hohen Feinanteil auf und neigen daher zum Stauben. Weiterhin neigen diese Polymerisatpulver beim Einbringen in Wasser zu einer Klumpenbildung, welche nur durch einen intensiven Mischvorgang behoben werden kann.

25    

Die DE-OS 2614261 beschreibt in einem ähnlichen Verfahren den Einsatz von 2 bis 20 Gew.-% Kieselsäure als Antiblockmittel für Polyvinylacetat und andere Copolymere des Vinylacetats. Auch hier gelten die vorgenannten Nachteile.

30    

In der DE-OS 1719317 werden als Blockmittel Aluminiumsilikate, Kieselgur, Tone, Leichtspat, Zemente oder Diatomeenerde offenbart, welche dem Polymerisatpulver im Anschluss an den Sprühtrocknungsprozess zugemischt werden, wobei auch hier die vorgenannten Nachteile zum Tragen kommen.

35    

Durch Reaktion mit Chlorsilan hydrophobierte Kieselsäuren werden in der DE-A 3101413 als vorteilhafte Antiblockmittel bei der Herstellung von Vinylesterpulvern offenbart.

- 5 In der EP-A 1000113 wird ein Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren und benetzbaren Polymerisatpulvern beschrieben, bei welchem zur Sprühtrocknung gleichzeitig ein hydrophiles und ein hydrophobes Antiblockmittel eingesetzt werden soll. Dieses Verfahren soll die vorgenannten Nachteile nicht aufweisen. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch, dass während des Sprühtrockenprozesses große Menge an Antiblockmittel zugeführt werden, was aufgrund der Feinteiligkeit der eingesetzten Antiblockmittel häufig zu Abscheidungen oder zu Verstopfungen der Abluftleitungen bzw. Abscheidezyklonen oder Abluftfiltern führt, mit der Folge, dass der Sprühtrocknungsprozess störanfällig ist.

- 10 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polymerisatpulvern mit gutem Redispergier- und Benetzungsverhalten in Wasser durch Sprühtrocknung von wässrigen Polymerisatdispersionen zur Verfügung zu stellen.

- 20 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Aufgabe durch das eingangs definierte Verfahren gelöst wird.

- 25 Wässrige Polymerisatdispersionen sind allgemein bekannt. Es handelt sich dabei um fluide Systeme, die als disperse Phase in wässrigem Dispergiermedium aus mehreren ineinander verschlungenen Polymerisatketten bestehenden Polymerisatknäuel, die sogenannte Polymermatrix oder Polymerisatpartikel, in disperser Verteilung befindlich enthalten. Der gewichtsmittleren Durchmesser der Polymerisatpartikel liegt häufig im Bereich von 10 bis 1000 nm, oft 50 bis 500 nm oder 100 bis 300 nm.

- 30 Wässrige Polymerisatdispersionen sind insbesondere durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren zugänglich. Diese Methode ist vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, Seiten 659 bis 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, Seiten 155 bis 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latices, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol. 1, Seiten 33 bis 415, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Seiten 49 bis 244, Ernest Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, Seiten 135 bis 142, Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, Seiten 1 bis 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Seiten 1 bis 160,
- 40

Springer-Verlag, Berlin, 1969 und die Patentschrift DE-A 40 03 422]. Die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation erfolgt üblicherweise so, dass man die ethylenisch ungesättigten Monomeren, häufig unter Mitverwendung von Dispergierhilfsmitteln, in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators polymerisiert. Häufig werden bei den erhaltenen wässrigen Polymerisatdispersionen die Restgehalte an nicht umgesetzten Monomeren durch dem Fachmann ebenfalls bekannte chemische und/oder physikalische Methoden [siehe beispielsweise EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 und 19847115] herabgesetzt, der Polymerisatfeststoffgehalt durch Verdünnung oder Aufkonzentration auf einen gewünschten Wert eingestellt oder der wässrigen Polymerisatdispersion weitere übliche Zusatzstoffe, wie beispielsweise bakterizide oder schaumdämpfende Additive zugesetzt.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich insbesondere mit wässrigen Polymerisatdispersionen durchführen, deren Polymerisatpartikel

50 bis 99,9 Gew.-% Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol, oder

20 50 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Butadien, oder

50 bis 99,9 Gew.-% Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid, oder

25 40 bis 99,9 Gew.-% Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester der Versaticsäure, Vinylester langkettiger Fettsäuren und/oder Ethylen

in einpolymerisierter Form enthalten.

30 Insbesondere sind erfindungsgemäß solche wässrigen Polymerisatdispersionen einsetzbar, deren Polymerisate zu

- 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens eine 3 bis 6 C-Atome aufweisende  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure und/oder deren Amid und

35

50 bis 99,9 Gew.-% wenigstens ein Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol,

40



## 5

oder

- 5 - 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens eine 3 bis 6 C-Atome aufweisende  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure und/oder deren Amid und

50 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Butadien, oder

- 10 - 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens eine 3 bis 6 C-Atome aufweisende  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure und/oder deren Amid und

15 50 bis 99,9 Gew.-% Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid, oder

- 20 - 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens eine 3 bis 6 C-Atome aufweisende  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure und/oder deren Amid und

25 40 bis 99,9 Gew.-% Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester der Versaticsäure, Vinylester langkettiger Fettsäuren und/oder Ethylen

in einpolymerisierter Form enthalten.

30 Erfindungsgemäß können solche Polymerisate eingesetzt werden, deren Glasübergangstemperatur  $-60$  bis  $+150$  °C, oft  $-30$  bis  $+100$  °C und häufig  $-20$  bis  $+50$  °C beträgt. Mit der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, Seite 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glasübergangstemperatur wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53 765).

35 Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, Seite 123 und gemäß Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, Seite 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) gilt für die Glasübergangstemperatur von höchstens schwach vernetzten Mischpolymerisaten in guter Näherung:

40

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

- wobei  $x^1, x^2, \dots, x^n$  die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$  die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die  $T_g$ -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A21, Seite 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992, aufgeführt; weitere Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1<sup>st</sup> Ed., J. Wiley, New York, 1966; 2<sup>nd</sup> Ed. J.Wiley, New York, 1975 und 3<sup>rd</sup> Ed. J. Wiley, New York, 1989.

- Bei den Antiblockmitteln handelt es sich in der Regel um Pulver anorganischer Feststoffe, mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$  und häufig von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  (in Anlehnung an ASTM C 690-1992, Multisizer/100  $\mu\text{m}$  Kapillare). Günstig ist es, wenn die anorganischen Stoffe in Wasser bei 20 °C eine Löslichkeit  $\leq 50 \text{ g/l}$ ,  $\leq 10 \text{ g/l}$  oder  $\leq 5 \text{ g/l}$  aufweisen.

- Beispielhaft genannt seien Kieselsäuren, Aluminiumsilikate, Carbonate, wie beispielsweise Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat oder Dolomit, Sulfate, wie beispielsweise Bariumsulfat sowie Talke, Leichtspat, Zemente, Dolomit, Calciumsilikate oder Diatomeenerde. In Frage kommen auch Mischungen vorgenannter Verbindungen, wie beispielsweise Mikroverwachsungen aus Silikaten und Carbonaten.

- Abhängig von ihrer Oberflächenbeschaffenheit können die Antiblockmittel hydrophobe (wasserabstoßende) oder hydrophile (wasseranziehende) Eigenschaften aufweisen. Ein Maß für die Hydrophobie bzw. Hydrophilie eines Stoffes ist der Kontaktwinkel eines Tropfens entionisierten Wassers auf einem Presskörper des entsprechenden Antiblockmittels. Dabei ist die Hydrophobie umso größer bzw. die Hydrophilie um so kleiner, je größer der Kontaktwinkel des Wassertropfens auf der Oberfläche des Presskörpers ist und umgekehrt. Zur Entscheidung, ob ein Antiblockmittel hydrophober bzw. hydrophiler ist als ein anderes, werden von beiden Antiblockmitteln einheitliche Siebfractionen (= gleiche Teilchengrößen oder Teilchengrößenverteilungen) hergestellt. Aus diesen Siebfractionen gleicher Größen oder Größenverteilungen werden unter identischen Bedingungen (Menge, Fläche, Pressdruck, Temperatur) Presskörper mit waagrechteten Oberflächen hergestellt. Mit einer Pipette wird auf jeden Presskörper ein Wassertropfen aufgetragen und unmittelbar danach der Kontaktwinkel zwischen Presskörperoberfläche und Wassertropfen bestimmt. Je größer der Kontaktwinkel zwischen Presskörperoberfläche und Wassertropfen ist, je größer ist die Hydrophobie bzw. desto kleiner ist die Hydrophilie.

Im Rahmen dieser Schrift werden als hydrophile Antiblockmittel alle diejenigen Antiblockmittel verstanden, die hydrophiler sind als die verwendeten hydrophoben Antiblockmittel, d.h. deren Kontaktwinkel kleiner sind als die der beim Sprühprozess eingesetzten hydrophoben Antiblockmittel.

5

Häufig weisen die hydrophoben Antiblockmittel einen Kontaktwinkel  $\geq 90^\circ$ ,  $\geq 100^\circ$  oder  $\geq 110^\circ$  auf, während die hydrophilen Antiblockmittel einen Kontaktwinkel  $< 90^\circ$ ,  $\leq 80^\circ$  oder  $\leq 70^\circ$  aufweisen. Günstig ist es, wenn sich die Kontaktwinkel der eingesetzten hydrophoben und hydrophilen Antiblockmittel um  $\geq 10^\circ$ ,  $\geq 20^\circ$ ,  $\geq 30^\circ$ ,  $\geq 40^\circ$ ,  $\geq 50^\circ$ ,  $\geq 60^\circ$ ,  $\geq 70^\circ$ ,  $\geq 80^\circ$  oder  $\geq 90^\circ$  unterscheiden.

10

Als hydrophile Antiblockmittel werden beispielsweise Kieselsäuren, Quarz, Dolomit, Calciumcarbonat, Natrium/Aluminiumsilikate, Calciumsilikate oder Mikroverwachsungen aus Silikaten und Carbonaten und als hydrophobe Antiblockmittel beispielsweise Talk (Magnesiumhydrosilikat mit Schichtstruktur), Chlorit (Magnesium/Aluminium/Eisenhydrosilikat), mit Organochlorsilanen behandelte Kieselsäuren (DE-A 3101413) oder allgemein hydrophile Antiblockmittel, welche mit hydrophoben Verbindungen beschichtet sind, wie beispielsweise gefälltes Calciumcarbonat beschichtet mit Calciumstearat, verwendet.

20

Verfahrenswesentlich ist, dass pro 100 Gew.-Teilen des in der wässrigen Polymerisationsdispersion enthaltenen Polymerisats 0,001 bis 10 Gew.-Teile sowie oft 0,1 bis 1 Gew.-Teile hydrophobes Antiblockmittel und 0,01 bis 30 Gew.-Teile sowie oft 1 bis 10 Gew.-Teile hydrophiles Antiblockmittel eingesetzt werden. Von besonderem Vorteil ist es, wenn das Mengenverhältnis des hydrophoben Antiblockmittels zum hydrophilen Antiblockmittels 0,001 bis 0,25 : 1 oder 0,004 bis 0,08 : 1 beträgt.

25

Optimale Ergebnisse werden erhalten, wenn wässrige Polymerisationsdispersionen mit einer gewichtsmittleren Teilchengröße von 100 bis 1000 nm, oft von 100 bis 500 nm eingesetzt werden und das Verhältnis des mittleren Polymerisatpulverdurchmessers (nach der Sprühtrocknung häufig 30 bis 150  $\mu\text{m}$ , oft 50 bis 100  $\mu\text{m}$ ; bestimmt in Anlehnung an ASTM C 690-1992, Multisizer/100  $\mu\text{m}$  Kapillare) zum mittleren Teilchendurchmesser der hydrophoben sowie hydrophilen Antiblockmittel 2 bis 50 : 1 oder 5 bis 30 : 1 beträgt.

30

35

Die dem Fachmann bekannte Sprühtrocknung erfolgt in einem Trocknungsturm mit Hilfe von Zerstäubungsscheiben oder Ein- oder Zweistoffdüsen im Kopf des Turms. Die Trocknung der wässrigen Polymerisationsdispersion wird mit einem heißen Gas, beispielsweise Stickstoff oder Luft, durchgeführt, das von unten oder oben, bevorzugt jedoch im Gleichstrom mit dem Trocknungsgut von oben in den Turm geblasen wird. Die Tempe-

40

ratur des Trocknungsgases beträgt am Turmeingang etwa 90 bis 180 °C, vorzugsweise 110 bis 160 °C und am Turmausgang etwa 50 bis 90 °C, bevorzugt 60 bis 80 °C. Das hydrophobe Antiblockmittel wird gleichzeitig mit der wässrigen Polymerisatdispersion, aber räumlich davon getrennt in den Trocknungsturm eingegeben. Die Zugabe erfolgt  
5 beispielsweise über eine Zweistoffdüse oder Förderschnecke, im Gemisch mit dem Trocknungsgas oder über eine separate Öffnung.

Das aus dem Trocknungsturm ausgeschleuste Polymerisatpulver wird auf 20 bis 30 °C abgekühlt und in handelsüblichen Mischern, wie beispielsweise einem Nautamischer, wie er von zahlreichen Firmen angeboten wird, mit dem hydrophilen Antiblockmittel abgemischt.  
10

Die erfindungsgemäß erhaltenen Polymerisatpulver zeigen eine sehr gute Lagerstabilität und Rieselfähigkeit. Sie sind staubarm und lassen sich in einfacher Weise ohne hohen Mischaufwand in Wasser redispersieren. Die erhaltenen Polymerisatpulver eignen sich insbesondere zum Einsatz als Bindemittel in Klebstoffen, Dichtmassen, Kunstharzputzen, Papierstreichmassen, Anstrichmittel sowie sonstigen Beschichtungsmitteln oder als Additive in mineralischen Bindemitteln.  
15

## 20 Beispiele

### 1. Herstellung einer wässrigen Polymerisatdispersion D1

Ein Gemisch aus

25

150,0 g entionisiertem Wasser  
5,6 g einer 20 gew.-%igen wässrigen Lösung eines ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25),  
0,5 g einer 35 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Na-Salzes eines sulfatierten und ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25),  
30 3,9 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Ameisensäure-Lösung,  
1,7 g Natriumhydrogencarbonat und  
3,4 g einer 20 gew.-%igen wässrigen Polyacrylamid-Lösung

35 wurde unter Rühren und Stickstoffatmosphäre auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurden zu diesem Gemisch zeitgleich beginnend und unter Aufrechterhaltung der Innentemperatur von 90 °C in 2 Stunden eine wässrige Monomeremulsion, bestehend aus

403,2 g n-Butylacrylat,  
40 140,0 g Styrol,

- 11,2 g Acrylamid,  
5,6 g Methacrylamid,  
8,4 g einer 20 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25),  
5 11,5 g einer 35 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Na-Salzes eines sulfatierten und ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25) und  
162,9 g entionisiertem Wasser

- und innerhalb von 2,5 Stunden eine Lösung, bestehend aus 3,3 g Natriumperoxodisulfat und 90 g Wasser kontinuierlich zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 90 °C gerührt und danach auf 60 °C abgekühlt. Nach Zugabe einer Lösung von 1,1 g tert-Butylhydroperoxid in 5,5 g entionisiertem Wasser wurde bei dieser Temperatur innerhalb von 1 Stunde eine Lösung von 0,6 g Natriumhydroxymethansulfonat in 15 g entionisiertem Wasser zugegeben und anschließend weitere 30 Minuten gerührt. Danach kühlte man auf 20 bis 25 °C (Raumtemperatur) ab und neutralisierte mit 4 g einer 20 gew.-%igen wässrigen Calciumhydroxid-Aufschlämmung. Es wurde eine Polymerisatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 55,3 Gew.-%, mit einer Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 gew.-%igen Polymerisatdispersion bei 20 °C und einer Schichtdicke von 2,5 cm ("LD-Wert") von 8 % und einem pH-Wert von 8,7 erhalten. Die Glasübergangstemperatur (DSC-midpoint) des Polymerisats betrug -15°C.

Anschließend wurde die wässrige Polymerisatdispersion mit entionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% verdünnt.

## 25 2. Herstellung eines Sprühhilfsmittels S1

- 1,20 kg Naphthalin wurden in einem Reaktionsgefäß unter Stickstoff bei 85 °C vorgelegt und unter stetigem Rühren und Kühlen mit 1,18 kg konzentrierter Schwefelsäure (98 Gew.-%) derart versetzt, dass die Innentemperatur stets unter 150 °C lag. Nach beendeter Zugabe ließ man das Reaktionsgemisch 5 Stunden bei 140 bis 150 °C Innentemperatur nachreagieren. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 50 °C abgekühlt und unter Einhaltung einer Innentemperatur von 50 bis 55 °C portionsweise mit 0,80 kg einer 30 gew.-%igen wässrigen Formaldehydlösung versetzt. Nach beendeter Zugabe gab man sofort 0,70 kg entionisiertes Wasser hinzu, heizte auf 100 °C auf und ließ 5 Stunden bei dieser Temperatur weiterreagieren. Dann kühlte man auf 65 °C ab und gab solange eine 30 gew.-%igen Calciumhydroxid-Aufschlämmung in entionisiertem Wasser hinzu, bis ein pH-Wert von 8,0 erreicht war. Anschließend filtrierte man die Lösung über ein 200 µm-Sieb ab und erhielt eine wässrige Lösung S1 mit einem Feststoffgehalt von ca. 35 Gew.-%.

Anschließend wurde die wässrige Lösung des Sprühhilfsmittels S1 auf einen Feststoffgehalt von 20 Gew.-% verdünnt.

### 3. Sprühtrocknung

5

#### Hydrophobes Antiblockmittel

Als hydrophobes Antiblockmittel wurde Sipernat® D 17 der Fa. Degussa eingesetzt. Hierbei handelt es sich um eine Fällungskieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche (in Anlehnung an ISO 5794-1, Annex D) von 100 m<sup>2</sup>/g, einer mittleren Teilchengröße (in Anlehnung an ASTM C 690-1992) von 7 µm und einer Stampfdichte (in Anlehnung an ISO 787-11) von 150 g/l, deren Oberfläche durch Behandlung mit speziellen Chlorsilanen hydrophobiert wurde.

10



15

#### Hydrophiles Antiblockmittel 1

Als hydrophiles Antiblockmittel 1 wurde eine unbehandelte Fällungskieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche (in Anlehnung an ISO 5794-1, Annex D) von 190 m<sup>2</sup>/g, einer mittleren Teilchengröße (in Anlehnung an ASTM C 690-1992) von 7 µm und einer Stampfdichte (in Anlehnung an ISO 787-11) von 90 g/l (Sipernat® 22 S der Fa. Degussa) eingesetzt.

20

#### Hydrophiles Antiblockmittel 2

25

Als hydrophiles Antiblockmittel 2 wurde eine feinteilige Verwachsung von weißem Talk mit reinem Dolomit mit einer spezifischen Oberfläche (Blaine 10) von 15900, einer mittleren Teilchengröße (in Anlehnung an ASTM C 690-1992) von 3,5 µm und einer Stampfdichte (in Anlehnung an ISO 787-11) von 900 g/l (Special Extender Naintsch® SE Super der Fa. Luzenac Naintsch) eingesetzt.



30

#### Bestimmung des Kontaktwinkels

10 g des feinpulvrigen Antiblockmittels wurden in einen Metallzylinder mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Höhe von 20 cm eingefüllt. Anschließend setzte man einen Stempel (Außendurchmesser 29,5 mm) mit einem Gewicht von 5 kg ein und lagerte die Probe 2 Stunden bei Raumtemperatur. Danach wurde der Metallzylinder umgedreht und der ebenflächige, waagerechte Boden des Metallzylinders entfernt, so dass das gepresste Pulver eine waagrechte Oberfläche ausbildete. Mit einer Pipette wurde ein Tropfen Wasser auf die waagrechte Oberfläche des gepressten Pulvers aufgebracht und unmittelbar danach der Kontaktwinkel zwischen waagrechter Presskör-

35

40

peroberfläche und dem Wassertropfen bestimmt. Im Falle des Sipernat® D 17 betrug der Kontaktwinkel  $> 90^\circ$  und im Falle des Sipernat® 22 S sowie des Special Extender Naintsch® SE Super  $< 45^\circ$ .

#### 5 Herstellung des sprühgetrockneten Polymerisatpulvers

Die Sprühtrocknung erfolgte in einem Minor-Labortrockner der Fa. GEA Wiegand GmbH (Geschäftsbereich Niro) mit Zweistoffdüsenzerstäubung und Pulverabscheidung in einem Gewebefilter. Die Turmeingangstemperatur des Stickstoffs betrug  $130^\circ\text{C}$ , die  
10 Ausgangstemperatur  $60^\circ\text{C}$ . Pro Stunde wurden 2 kg einer Sprühspeise eindosiert.

Die Herstellung der Sprühspeise erfolgte dergestalt, dass auf 5 Gew.-Teile der verdünnten wässrigen Polymerisatdispersion D1 1 Gew.-Teil der verdünnten wässrigen Sprühhilfsmittellösung S1 bei Raumtemperatur zugegeben und unter Rühren homogen  
15 vermischt wurden.

#### Erfindungsgemäße Dispersionspulver 1 und 2

Gleichzeitig mit der Sprühspeise wurden kontinuierlich 0,2 Gew.-% des hydrophoben  
20 Antiblockmittels, bezogen auf den Feststoffgehalt der Sprühspeise, über eine gewichtsgesteuerte Doppelschnecke in den Kopf des Sprühturms eindosiert.

Das aus dem Sprühtrockenturm ausgetragene trockene Dispersionspulver wurde in einem Glasgefäß mit 10 Gew.-% des hydrophilen Antiblockmittels 1 bzw. 2, bezogen  
25 auf die Pulvermenge, versetzt. Dabei wurde der Glasbehälter zu 50 % seines Volumens befüllt. Anschließend wurde das Pulvergemisch mittels eines Taumelmischers 15 Minuten homogen vermischt.

#### Vergleichsbeispiel

30 Die Sprühtrocknung erfolgte gemäß des erfindungsgemäßen Beispiels mit der Ausnahme, dass gleichzeitig mit dem hydrophoben Antiblockmittel auch die Gesamtmenge des hydrophilen Antiblockmittels 1 in den Trockenturm eindosiert wurde.

35 Doch bereits nach ca. 7 Minuten musste der Sprühspeisedurchsatz auf 500 g pro Stunde gedrosselt werden, da aufgrund des hohen Eintrags an feinteiligen Antiblockmitteln sich die engmaschigen Abscheidefilter zusetzten und die Differenz des Druckes, gemessen vor und nach dem Abscheidefilter stark anstieg. Aufgrund völlig verstopfter Abscheidefilter wurde der Versuch nach ca. 12 Minuten abgebrochen.

40

## 4. Beurteilung der sprühgetrockneten Polymerisatpulver

## Blockverhalten

- 5 10 g der sprühgetrockneten Polymerisatpulver wurden in einen Metallzylinder mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Höhe von 20 cm eingefüllt. Anschließend setzte man einen Stempel mit einem Außendurchmesser von 29,5 mm, waagrecht Stempelfläche mit einem Gewicht von 5 kg ein und lagerte die Probe 24 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wurde die gebildete Pulvertablette langsam aus dem
- 10 Zylinder gedrückt und wie folgt beurteilt:


Beispiel 1 und 2: keine Pulvertablette bzw. Pulvertablette ist mit den Fingern nicht aufzunehmen

- 
- 15 Vergleichsbeispiel: Pulvertablette zerfällt bröckelig

## Benetzbarkeit

- 20 2 g Polymerisatpulver werden bei Raumtemperatur mit einem Spatel aus einer Höhe von 10 cm auf eine Wasseroberfläche von ca. 79 cm<sup>2</sup> (800 ml Becherglas) geschüttet und wie folgt beurteilt:

Beispiel 1 und 2: beide Polymerisatpulver spreiten schnell, füllen dabei die gesamte Wasseroberfläche aus und sinken klumpenfrei zu Boden

- 25 Vergleichsbeispiel: das Polymerisatpulver spreitet langsam, bildet auf der Wasseroberfläche kleine Inseln, die sich auch beim Absinken nicht weiter zerteilen
- 



Verfahren zur Herstellung von gut in Wasser redispergierbaren und mit Wasser benetzbaren Polymerisatpulvern

#### Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung eines in Wasser gut redispergierbaren und mit Wasser benetzbaren Polymerisatpulvers durch Sprühtrocknung einer wässrigen Dispersion von Polymerisatpartikeln unter Zumischen eines hydrophilen und eines hydrophoben Anti-blockmittels.

10